

## نگاهی به سیر تحول اندازه‌گیری گوگرد در گاز طبیعی و فراورده‌های آن

الهه صادقی پور<sup>۱</sup>، مهرداد منطقیان<sup>۲</sup>، محمدرضا فرح بخش<sup>۳</sup>

الهه صادقی پور، بوشهر، عسلویه، شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی، آزمایشگاه پالایشگاه سوم، کد پستی ۷۵۳۹۱/۳۱۱،  
elaheh.sadeghipour@gmail.com

### چکیده

در این مقاله دو نوع دستگاه آنالیز گوگرد کل (Total Sulfur) مورد بحث قرار می‌گیرد. وجود ترکیبات گوگردی در جریان گاز طبیعی یکی از معضلات پالایش گاز محسوب می‌شود. برای اجتناب از زحمت آنالیز تک تک ترکیبات گوگردی معمولاً در دستگاه‌های اندازه‌گیری گوگرد ترکیبات مختلف به یک ماده (سولفید هیدروژن، دی‌اکسید گوگرد یا گوگرد عنصری)، عمل می‌شود سپس با اندازه‌گیری این ماده کل گوگرد گزارش می‌شود. دستگاه CM ۵۰۱۴S SO<sub>2</sub>Analyser دارای دقت زیاد، دامنه اندازه‌گیری وسیع و سیستم ضبط اطلاعات مناسبی است ضمن آنکه نیاز به کالیبراسیون ندارد. از سوی دیگر دستگاه CM ۵۳۸۰ را می‌توان در دماهای بالا مورد استفاده قرار داد ضمن آنکه این دستگاه دارای امتیازاتی نظیر تعمیر آسان و تزریق خودکار اکسیژن می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: کل گوگرد، گاز طبیعی، دی‌اکسید گوگرد، سولفید هیدروژن، روش کولومتری

<sup>۱</sup>کارشناس میعانات گازی، شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی

<sup>۲</sup>استاد تمام، دانشگاه تربیت مدرس

<sup>۳</sup>فوق دیپلم، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی

## ۱- مقدمه

سولفور هیدروژن و سایر ترکیبات گوگردی در بسیاری از مخازن گاز جهان پیدا می‌شوند. برای منظورهای همچون سلامت محیط زیست، کاهش خوردگی در خطوط لوله و تطبیق دادن مشخصات گاز طبیعی با موازین استانداردها لازم است این ترکیبات زدوده شوند. ترکیبات گوگردی یکی از مهمترین آلاینده‌های نفت و گاز محسوب می‌شوند. برای اجتناب از تجزیه کلیه این ترکیبات معمولاً پس از تبدیل کلیه این مواد به اکسید گوگرد یا سولفور هیدروژن نتیجه به عنوان کل گوگرد گزارش می‌شود. جدول ۱ نتیجه تعیین کل گوگرد را برای سه نوع محصول پالایشگاه سوم مجتمع گاز پارس جنوبی نمایش می‌دهد.

[جدول ۱- مشخصات کل گوگرد در محصولات گازی مختلف پالایشگاه سوم پارس جنوبی]

روز	کل گوگرد بوتان (mg/l)	کل گوگرد پروپان (mg/l)	کل گوگرد گاز شیرین (mg/l)
۱	۰۵/۳۹	۶/۳۱	۵/۱
۲	۵۳/۲۷	۹۰/۳۲	۰۰/۱
۳	۶۵/۲۶	۸۰/۳۳	۱۰/۳
۴	۹۰/۲۷	۰۵/۳۸	۸۰/۱
۵	۱۰/۳۰	۹۰/۳۸	۰۰/۱
۶	۹۰/۲۷	۴۰/۳۸	۵۰/۱
۷	۹۰/۳۱	۷۵/۳۹	۸۰/۲

پس از تبدیل کلیه ترکیبات گوگردی به دی اکسید گوگرد روشهای متنوعی برای اندازه گیری این گاز، بکار می‌رود. تبدیل اکسید گوگرد به سولفور سرب [۳و۲]، عبور دادن اکسید گوگرد از ستون کروماتوگرافی [۵و۴] همچنین از حسگرهای مختلفی برای تعیین مقدار گوگرد استفاده شده [۶]. دستگاههایی نیز ساخته شده است که براساس احیای ترکیبات گوگردی به محصولات نظیر سولفور هیدروژن، سولفور کربنیل و سولفور کربن عمل می‌کنند [۷]. در بعضی از دستگاهها مواد ابتدا با اسید ترکیب می‌شوند سپس با نصب حسگرهای اضافی علاوه بر ترکیبات گوگردی مقدار گاز کربنیک نیز اندازه گیری می‌شود [۸].

## ۲- الزامات اندازه گیری سولفور هیدروژن

غلظت سولفور هیدروژن در انواع گاز طبیعی بین چند ppm تا چند درصد متغیر است. معمولاً میزان مجاز آن بین ۴ تا ۱۶ گرم در هر متر مکعب است.

## ۱-۲- الزامات اندازه گیری کل گوگرد

عمده ترکیبات گوگردی در گاز طبیعی به صورت سولفور هیدروژن می‌باشد. با این وجود در برخی مخازن سایر ترکیبات گوگردی نیز بخش مهمی را تشکیل می‌دهند. معمولاً این ترکیبات را به چهار دسته تقسیم می‌کنند. مرکاپتانها یا تیولها، سولفورها، دی سولفورها و تیوفنها. در برخی پالایشگاهها واحدهایی برای حذف این گونه ترکیبات تعبیه شده است. دامنه غلظت مجاز برای این ترکیبات ۱۶ الی ۸۰ گرم بر متر مکعب است.

فناوری اندازه گیری کل گوگرد- روشهای مهم اندازه گیری کل گوگرد همراه با محدودیتهای آنها در زیر آمده است.

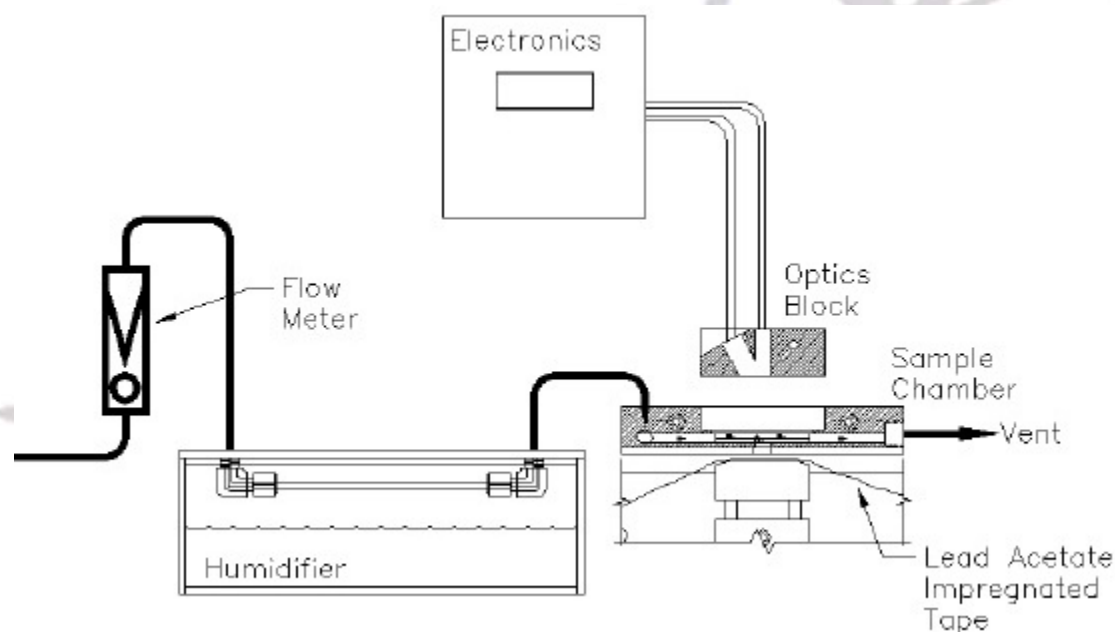
## ۳- نوار استات سرب

### ۳-۱- روش شناسی

کاربرد نوار استات سرب و واکنش ترکیبات گوگردی با یک نوار کاغذی که به استات سرب آغشته شده متکی است. سولفور سرب به صورت لکه قهوه‌ای رنگی بر روی نوار ظاهر می‌شود. با تاباندن نور به محل واکنش از ایجاد سولفور سرب اطمینان حاصل می‌شود. میزان لکه‌های رنگی به مقدار ترکیبات گوگردی بستگی دارد. برای تبدیل کلیه ترکیبات گوگردی به سولفید هیدروژن، گاز را در دمای  $C 1000$  با هیدروژن مخلوط و از یک لوله کوارتز عبور می‌دهند. شکل ۱ دستگاه اندازه‌گیری کل گوگرد را با روش نوار استات سرب نشان می‌دهد.

### ۳-۲- شاخصهای کلیدی و محدودیت‌ها

روش نوار استات سرب صرفاً مقدار سولفور هیدروژن را ارائه می‌دهد، بسیار دقیق است و واکنش استات سرب با سولفور هیدروژن به نسبت مولی یک به یک صورت می‌گیرد. رابطه رنگین شدن نوار با غلظت سولفور هیدروژن تا میزان  $50 \text{ ppm}$  از این گاز به صورت خطی پیش می‌رود؛ بنابراین برای اندازه‌گیری غلظتهای بیشتر لازم است ابتدا رقیق سازی صورت گیرد.



شکل ۱- دستگاه اندازه‌گیری کل گوگرد با کمک نوار استات سرب

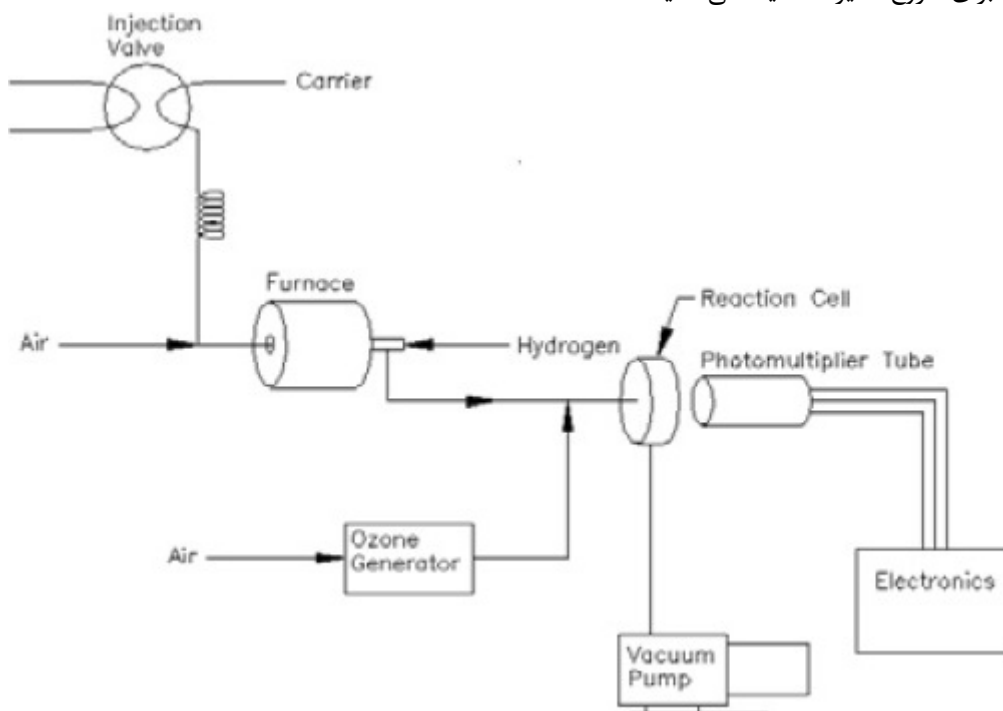
### ۴- بازتاب شیمیایی گوگرد

#### ۴-۱- روش شناسی

این نوع شناسایی ترکیبات گوگردی بر یک عملیات دو مرحله‌ای استوار است. نمونه اندکی از ماده مورد اندازه‌گیری به یک جریان غنی از هیدروژن تزریق می‌شود و مخلوط در یک محفظه شعله‌ور می‌گردد. نسبت مناسب هیدروژن به هوا در شرایط خلأ نسبی منجر به ایجاد مونوکسید گوگرد (SO) می‌شود. این مخلوط به یک محفظه که به آن تزریق می‌شود هدایت می‌گردد. واکنش مونوکسید گوگرد با ازن منجر به تولید دی‌اکسید گوگرد در شرایط برانگیخته می‌گردد که از آن امواج ماورای بنفش تابش می‌یابد. میزان نور تابیده شده بستگی مستقیم با غلظت دی‌اکسید گوگرد در محفظه دارد. افزودن ستون کروماتوگراف و جداسازی ترکیبات مختلف گوگردی موجب شناسایی تک تک آنها می‌گردد.

#### ۲-۴- شاخصهای کلیدی و محدودیت ها

از آنجا که میزان تابش حاصله در این آزمایشها با غلظت ترکیبات گوگردی رابطه خطی دارد یک کالیبراسیون تک نقطه ای برای شروع آنالیزها کفایت می نماید.

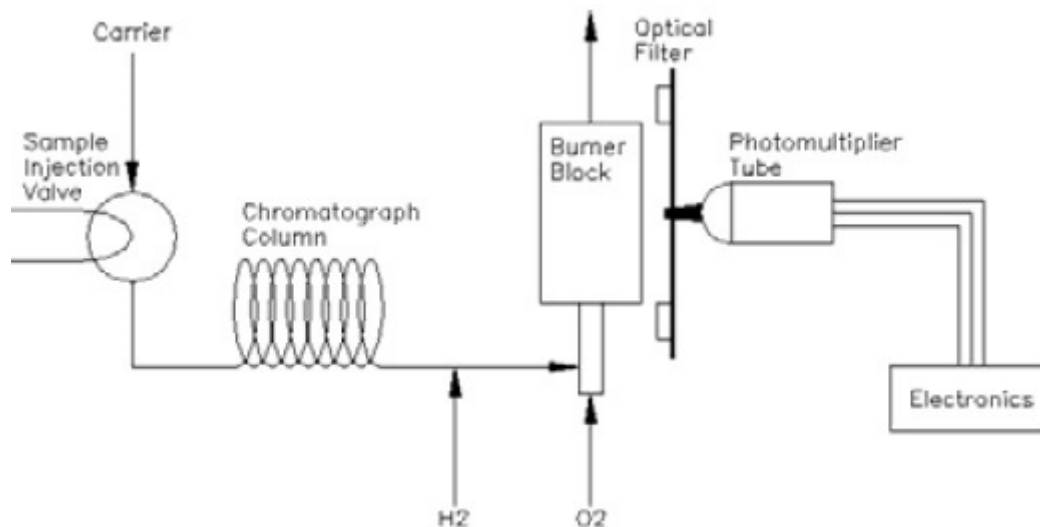


شکل ۲- دستگاه اندازه گیری کل گوگرد با کمک تابش شیمیایی

#### ۵- حسگر نورسنج احتراقی (FPD)

##### ۵-۱- روش شناسی

مرحله نهایی تشخیص ترکیبات گوگردی در یک حسگر انجام می شود. حسگر نورسنج احتراقی یکی از متداولترین ابزار مورد استفاده برای این منظور محسوب می شود. مواد خروجی از کروماتوگراف از محفظه ای که انباشته از گاز هیدروژن شده و با شعله ای در دمای کم می سوزد عبور داده می شوند. در این احتراق ماده برانگیخته شده ای به نام  $S_2$  تولید می شود که از خود نور ساطع می نماید. این نور در لوله تقویت کننده نوری (Photo multiplier tube) مورد شناسایی قرار می گیرد. شکل ۳ نمونه ای از حسگر نورسنج احتراقی را نشان می دهد.



شکل ۳- دستگاه اندازه‌گیری Flame photometric

#### ۲-۵- شاخصهای کلیدی و محدودیت‌ها

گرچه این تکنیک در شناسایی گوگرد بسیار موفق است ولی عکس‌العمل بخش شناسایی گوگرد نسبت به تغییرات غلظت غیر خطی است بنابراین برای کالیبراسیون نیاز به تهیه محلولهای استاندارد متعدد وجود دارد.

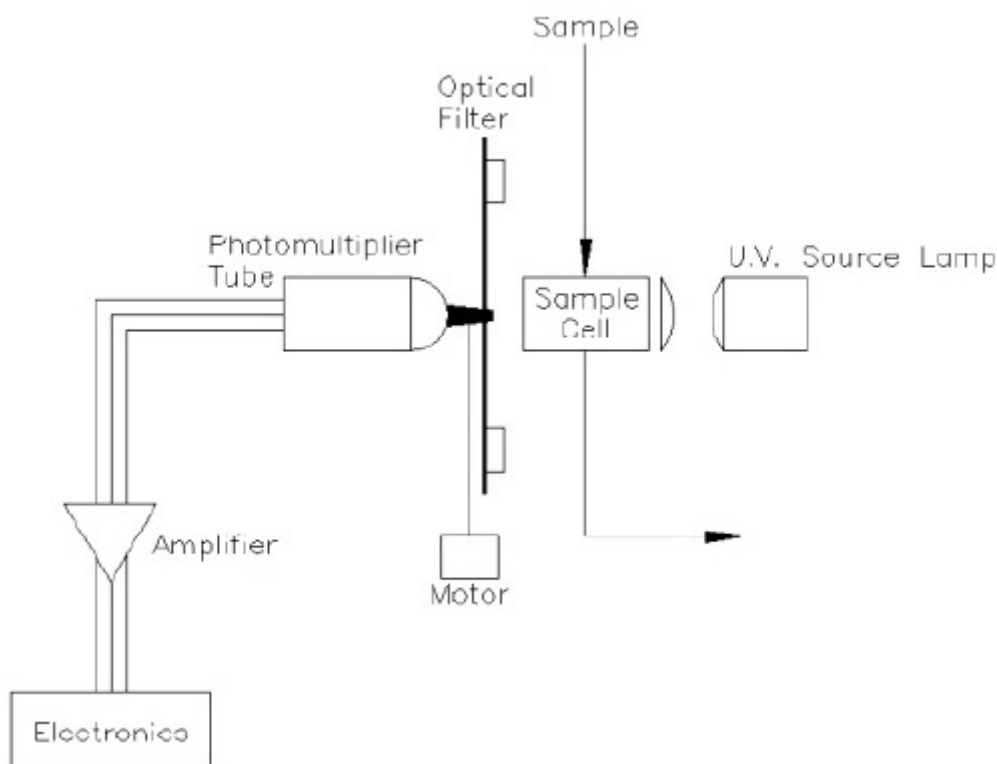
#### ۶- جذب ماورای بنفش

##### ۱-۶- روش شناسی

در این روش نمونه از یک لوله شفاف عبور داده می‌شود و تحت تابش نور ماورای بنفش قرار می‌گیرد. در مسیر تابش دو فیلتر نوری نصب شده که بطور متناوب به کار گرفته می‌شوند. فیلتر اول تنها به طول موجی که برای سولفور هیدروژن قابل جذب است اجازه عبور می‌دهد و فیلتر دوم نوری را عبور می‌دهد که به هیچ وجه به وسیله سولفور هیدروژن جذب نمی‌شود. یک لوله تقویت کننده نوری با مقایسه جذب صورت گرفته در این دو حالت غلظت سولفور هیدروژن را تعیین می‌کند.

#### ۲-۶- شاخصهای کلیدی و محدودیت‌ها

این نحوه اندازه‌گیری به شدت توسط مواد هیدروکربنی مورد تراحم قرار می‌گیرد. گاهی برای رفع این تراحم نمونه را قبل از آنالیز از یک ستون کروماتوگراف عبور می‌دهند. شکل ۴ نمایشی از این دستگاه را ارائه می‌نماید.



شکل ۴- دستگاه اندازه‌گیری جذب ماورای بنفش

## ۷- حسگرهای الکتروشیمیایی

### ۷-۱- روش شناسی

اساس عملکرد این حسگرها بر یک واکنش اکسیداسیون و احیا بین ترکیبات گوگردی و اسید کرومیک استوار است. دو الکتروود پلاتینی که به صورت توری ساخته شده‌اند در این دستگاهها مورد استفاده قرار می‌گیرند. الکتروود اول در محیط گازی باقی می‌ماند و الکتروود دوم در محلول اسید کرومیک معلق است. با عبور نمونه، ترکیبات گوگردی اسید کرومیک را احیا می‌کنند و به این ترتیب بر جریان الکتروسیسته برقرار شده بین این دو الکتروود تأثیر می‌گذارند. تشخیص میزان غلظت ترکیبات گوگردی با اندازه‌گیری تغییرات شدت جریان رخ می‌دهد.

### ۷-۲- شاخصهای کلیدی و محدودیت‌ها

با آنکه تشخیص ترکیبات گوگردی در غلظتهای کم در این دستگاه با غلظت این ترکیبات رابطه خطی دارد ولی موازنه مولی برقرار نیست زیرا این روش قادر به تعیین غلظت سولفورهای کربن نمی‌باشد بنابراین کاربرد آن در مواردی که غلظت اینگونه ترکیبات زیاد است توصیه نمی‌شود. شکل ۵ نمایشی از اینگونه دستگاهها را ارائه می‌نماید.

## ۸- دستگاه اندازه‌گیری الکتروشیمیایی فاز جامد ترکیبات گوگردی

### ۸-۱- روش شناسی

اساس عملکرد این دستگاه بر تغییرات مقاومت الکتریکی یک لایه نیمه هادی که بین دو الکتروود قرار گرفته استوار است. در حالت معمول اکسیژن جذب مواد جامد این لایه نیمه هادی گشته و از انتقال الکترون جلوگیری می‌کند ولی با عبور سولفور هیدروژن در دمای بالا اکسیژن سطح را ترک می‌کند و جای خود را به سولفور هیدروژن می‌دهد. به این ترتیب جریان عبوری بین دو الکتروود افزایش یافته و شدت آن با غلظت سولفور هیدروژن متناسب است. اندازه‌گیری شدت جریان عبوری منجر به تعیین غلظت سولفور هیدروژن می‌شود.

#### ۸-۲- شاخصهای کلیدی و محدودیت‌ها

این حسگرها معمولاً برای تشخیص ترکیبات گوگردی در فضای اماکن بکار می‌روند و جذب مولکولهای مختلف که ممکن است در هوا یافت شوند منجر به مسموم شدن لایه نیمه هادی می‌گردد به این ترتیب عملکرد آنها دچار اختلال خواهد شد [۹].

#### ۹- نتیجه‌گیری

روشهای مختلفی در تعیین کل گوگرد مورد بررسی قرار گرفته و در میان این روشها بعضی دقیق تر، متداولتر و یا حساس تر می‌باشند. روش نوار استات سرب بسیار دقیق، روش حسگر نوری (PFD) متداولترین نوع آنها می‌باشد ولی عکس العمل بخش شناسایی آن خطی نیست و حساسترین این دستگاهها به مسمومیت توسط ذرات موجود در هوا دستگاه روش اندازه‌گیری الکتروشیمیایی فاز جامد می‌باشد.

#### مراجع

- [۱]. منابع علمی پالایشگاه سوم مجتمع گاز پارس جنوبی
- [۲]. Application of an SO<sub>2</sub>-Denuder for continuous measurement of sulfur on submicrometric aerosols, J.L.Durham, W.E.Wilson, Atmospheric Environment, Vol.12, 1978, pp.883-886.
- [۳]. [www.galvanic.com/sulfurmeasurementhandbook \(rev7\).pdf](http://www.galvanic.com/sulfurmeasurementhandbook%20(rev7).pdf)
- [۴]. [www.ingenieria-analitica.com/.../sievers/apli/24\\_scd\\_total\\_sulfur.pdf](http://www.ingenieria-analitica.com/.../sievers/apli/24_scd_total_sulfur.pdf).
- [۵]. [www.pasuk.com/downloads/6200\\_Total\\_sulfur\\_Analyser.pdf](http://www.pasuk.com/downloads/6200_Total_sulfur_Analyser.pdf).
- [۶]. <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF00113904>
- [۷]. [http://www.a-a-inc.com/documents/AA\\_AN014\\_Measuring-Total-Reduced-Sulfur-TRS-in-Refining-Applications.pdf](http://www.a-a-inc.com/documents/AA_AN014_Measuring-Total-Reduced-Sulfur-TRS-in-Refining-Applications.pdf)
- [۸]. <http://amertalabindo.com/sulfur-analysis-systems/>
- [۹]. [asgmt.com/wp-content/uploads/pdf-docs/2011/1/q01.pdf](http://asgmt.com/wp-content/uploads/pdf-docs/2011/1/q01.pdf)